

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000099998 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 04 . 00**

(51) Int. Cl

G11B 7/24
G06K 1/12
G11B 7/26

(21) Application number: **10283411**

(22) Date of filing: **18 . 09 . 98**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **USAMI YOSHIHISA**

(54) **OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM
AND METHOD FOR MARKING THIS OPTICAL
INFORMATION RECORDING MEDIUM**

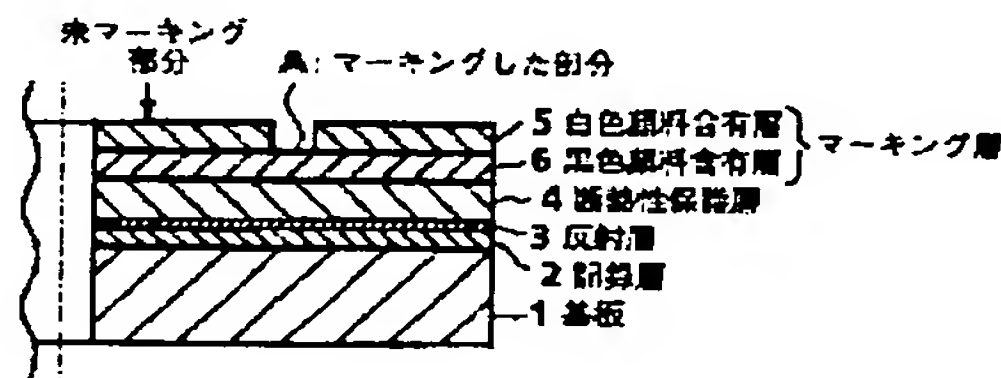
higher contrast may be obtained on the diffusion reflectivity on the surfaces of the marked portion and the unmarked portion.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical information recording medium formed in such a manner that signs, such as bar codes, may be imparted by a laser beam to the front surface on the protective layer side of the optical information recording medium without degrading its recording characteristics, etc., and these signs may be optically read.

SOLUTION: The optical information recording medium is constituted by laminating a recording layer 12, a reflection layer 3 and the protective layer 4 in this order on a disk-shaped transparent substrate 1. The protective layer 4 is formed as a thermally insulative protective layer and has a region of $\approx 50\%$ in diffusion reflectivity to the laser beam for reading on the surface of the protective layer 4. More particularly, the surface of the thermally insulative protective layer is separately provided with a marking layer. This marking layer comprises two layers; a white pigment-containing layer 5 and a black pigment-containing layer 6. The optical information recording medium is so constituted that a specified or



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-99998
(P2000-99998A)

(43)公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク* (参考)
G 1 1 B 7/24	5 7 1	G 1 1 B 7/24	5 7 1 A 5 D 0 2 9
G 0 6 K 1/12		G 0 6 K 1/12	C 5 D 1 2 1
G 1 1 B 7/26	5 3 1	G 1 1 B 7/26	5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-283411

(22)出願日 平成10年9月18日(1998.9.18)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 宇佐美 由久

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

Fターム(参考) 5D029 PA01

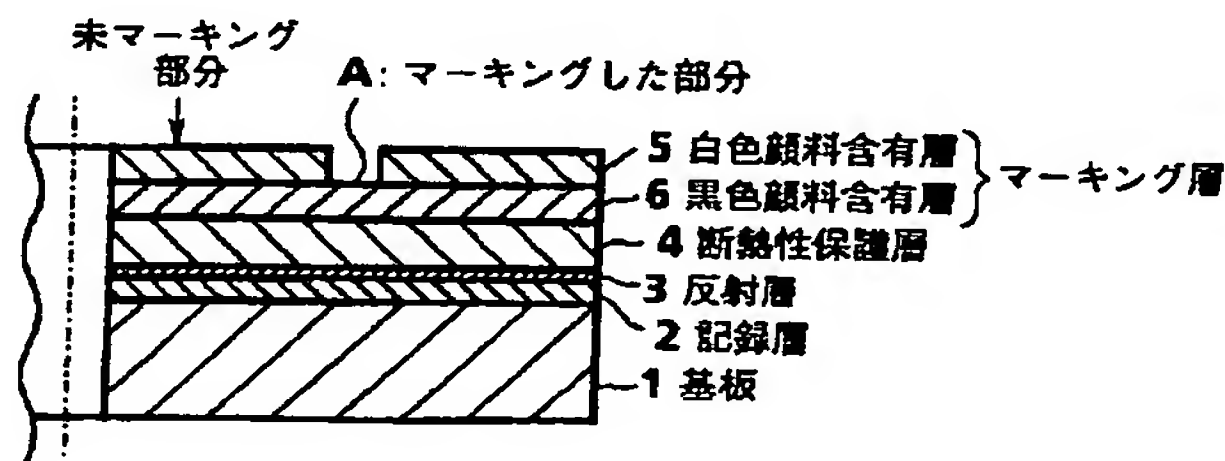
5D121 AA03 GG02 JJ05

(54)【発明の名称】 光情報記録媒体及び該光情報記録媒体へのマーキング方法

(57)【要約】

【課題】 記録特性などを低下させることなく、光情報記録媒体の保護層側の表面にレーザ光によってバーコードなどの標識を付与することができ、かつ該標識を光学的に読み取りが可能とされた光情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 円盤状透明基板上に記録層、反射層、そして保護層がこの順に積層されてなる光情報記録媒体であって、該保護層を断熱性保護層とし、かつ該保護層の表面に読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域を有することを特徴とする光情報記録媒体。特に、断熱性保護層の上に独立したマーキング層を設け、該マーキング層を白色顔料含有層と黒色顔料含有層との二層から構成し、マーキングした部分と未マーキング部分との表面の拡散反射率において、一定以上のコントラストが得られるように構成した光情報記録媒体が好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 円盤状透明基板上に記録層、反射層、そして保護層がこの順に積層されてなる光情報記録媒体であって、該保護層を断熱性保護層とし、かつ該保護層の表面に読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域を有することを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域が、白色顔料と紫外線硬化性樹脂とから形成されている請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域が、保護層の上に独立したマーキング層として形成されている請求項1又は2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 保護層の上に独立して形成されたマーキング層が、二層からなり、上層が白色顔料含有層で、下層が黒色顔料含有層であり、かつ下層表面の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が、上層表面の拡散反射率/下層表面の拡散反射率の比で3以上となるようにされている請求項3に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 円盤状透明基板上に記録層、反射層、そして保護層がこの順に積層されてなる光情報記録媒体であって、該保護層を断熱性保護層とし、かつ該保護層の上に二層からなるマーキング層を有し、上層が黒色顔料含有層で、下層が、読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の表面の白色顔料含有層であり、かつ上層表面の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が、下層表面の拡散反射率/上層表面の拡散反射率の比で3以上となるようにされていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項6】 断熱性保護層の厚みが10～30μmの範囲にある請求項1乃至6のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

【請求項7】 保護層の上に独立して形成されたマーキング層の厚みが3～20μmの範囲にある請求項3乃至6のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

【請求項8】 請求項1乃至4のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域にレーザ光を照射することによりバーコードを印字することからなる光情報記録媒体へのマーキング方法。

【請求項9】 請求項5に記載の光情報記録媒体のマーキング層にレーザ光を照射することにより、照射した部分の上層の黒色顔料含有層を除去して下層の白色顔料含有層の表面を露出させ、レーザ光が未照射部分の上層表面の黒色部分と露出させた下層表面の白色部分とから構成されたバーコードを印字することからなる光情報記録媒体へのマーキング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザ光を用いて情報の記録及び再生を行うことができる追記型の光情報記録媒体及びその光情報記録媒体の保護層側の表面にレーザ光を用いてマーキングする方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体（ライトワンス型の光ディスク）は、追記型CD（所謂CD-R）として知られている。CD-R型の光ディスクは、市販のCDプレーヤを利用して再生できる利点を有しており、また最近では、パーソナルコンピュータなどの普及に伴ってその需要も増大している。

【0003】CD-R型の光ディスクの代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる反射層、更に樹脂製の保護層をこの順に積層したものである。そしてこの光ディスクへの情報の書き込み（記録）は、近赤外域のレーザ光（通常は780nm付近の波長のレーザ光）を光ディスクに照射することにより行われ、色素記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的な変化（例えば、ビットなどの生成）が生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。一方、情報の読み取り（再生）も通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を光ディスクに照射することにより行われ、色素記録層の光学的特性が変化した部位（ビットなどの生成による記録部分）と変化しない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより情報が再生される。

【0004】製品管理のために、従来から製造番号などの製品情報をバーコードで表示する方法が利用されている。バーコードは、多くの情報を、限られたスペースに簡単に表示でき、またこれらの情報をバーコード読み取り装置により迅速に認識できる利点がある。従って、バーコードを付ける場合には、その標識により、できる限り多くの情報を記録することができ、また記録された情報を正しく認識できるようにその形状が正確に表示されていることが必要である。

【0005】従来、CD-R型の光ディスクにバーコードを付与する方法としては、例えば、予めバーコードが印刷されたシールを光ディスクの保護層の表面に直接貼り付ける方法、あるいは保護層の表面に直接インクジェットプリンタあるいはレーザ光を用いてバーコードや数字、文字などを印字（マーキング）する方法が知られている。しかし、これらのバーコード付与は光ディスクの性能に与える影響を考えると必ずしも好ましい方法ではない。例えば、光ディスクの表面にシールを貼り付けた場合には、光ディスクの高速回転時に、機械的なバランスが崩れて振動が生じ、記録再生特性が低下しやすいと

いう問題がある。また、インクジェットプリンタによる印字では、一般に、水性インクが用いられるため、保護層の表面に水性インクが定着できるように、その上に親水性層などを設けることが必要になる。これによってバーコードを印字することが可能になるが、インクがにじみやすいとの問題があり、標識の正確さの点においては尚十分ではない。

【0006】レーザ光による印字方法では、レーザ光を保護層の表面に照射し、その照射した部分で熱を発生させ、その部分の樹脂を融解、もしくは焼け焦げさせることにより印字が行われる。レーザ光による印字方法は、上記のマーキング方法に比べて、高密度印字に適している、高速記録が可能であるなどの点で優れている。しかし、保護層の表面にはその下層にある金などからなる反射層が反映された金属光沢面が現れているために、レーザ光を用いて保護層の表面にバーコードを印字した場合には印字した部分とそれ以外の印字しない部分との間での反射率の違いを光学的に読み取るために必要とする十分なコントラストが得られにくく、従って、バーコード読み取り装置によるバーコードの光学的な読み取りが困難であるとの問題がある。また、一般に記録層は色素からなる層であるために、記録領域の保護層の表面上にレーザ光を照射すると、そこで発生した熱によって色素が劣化し、記録特性が悪影響を受ける。このため、実際には、光ディスクの保護層側で内周側の非記録領域にレーザ光で数字、記号などを印字しているのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、記録特性などを低下させることなく、光情報記録媒体の保護層側の表面にレーザ光によってバーコードなどの標識を付与することができ、かつ該標識を光学的に容易に読み取ることができるようにされた光情報記録媒体を提供することである。また、本発明の目的は、上記のような特徴的な表面を有する光情報記録媒体にレーザ光によりバーコードを印字してマーキングする方法をも提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光ディスクの記録領域の保護層の表面上にレーザ光を照射した場合でも色素に悪影響を与えることなく、印字が可能で、しかも光学的にも読み取りが容易な印字方法について検討を行った。その検討によると、従来、保護層は専ら外部からの衝撃等に対して下層を保護するために設けられており、その断熱性に対しては十分考慮されていなかった。またその厚みは一般に10 μ m未満と比較的薄く形成されている。本発明者の研究により、レーザ光により発生した熱を遮断し、下層の色素の熱による影響を回避できるように保護層を断熱性保護層とすると共に、レーザ光による印字後、その標識を光学的に読み取りが容易に行えるように、即ち、印字した部分とそれ以外の印字

しない部分との間で十分な拡散反射率の違いが生じ、必要なコントラストが得られるように、該保護層の表面を工夫することで所望の光情報記録媒体を製造できることが見出された。特に好ましくは、該保護層の表面に設けるマーキング層を白色顔料含有層と黒色顔料含有層とから構成することで目的の光情報記録媒体を得ることに成功した。

【0009】本発明は、円盤状透明基板上に記録層、反射層、そして保護層がこの順に積層されてなる光情報記録媒体であって、該保護層を断熱性保護層とし、かつ該保護層の表面に読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域を有することを特徴とする光情報記録媒体（以下、第一の態様）にある。

【0010】また、本発明は、円盤状透明基板上に記録層、反射層、そして保護層がこの順に積層されてなる光情報記録媒体であって、該保護層を断熱性保護層とし、かつ該保護層の上に二層からなるマーキング層を有し、上層が黒色顔料含有層で、下層が、読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の表面の白色顔料含有層であり、かつ上層表面の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が、下層表面の拡散反射率/上層表面の拡散反射率の比で3以上となるようにされていることを特徴とする光情報記録媒体（以下、第二の態様）にもある。

【0011】本明細書において、断熱性保護層とは、保護層の表面上にレーザ光によるマーキング操作を行ってもその保護層の下層にある色素の光学的特性を変動させない機能を有する層を意味する。また拡散反射率(%)は、全反射率-正反射率の差を意味する。全反射率は、添付した図1に示すように、保護層上に設けられた領域あるいはマーキング層に入射した光に対して全方向に反射した光の強度の入射光強度に対する割合(%)を意味し、積分球を用いて求める。また正反射率は、添付した図2に示すように、上記と同様に入射した光に対して鏡面反射によって反射した光の強度の入射光強度に対する割合(%)を意味し、入射光に対して所定の角度に配置されたディテクタを用いることにより測定する。

【0012】更に、本発明は、上記の第一の態様の光情報記録媒体の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域にレーザ光を照射することによりバーコードを印字することからなる光情報記録媒体へのマーキング方法にもある。

【0013】更にまた、本発明は、第二の態様の光情報記録媒体のマーキング層にレーザ光を照射することにより、照射した部分の上層の黒色顔料含有層を除去して下層の白色顔料含有層の表面を露出させ、レーザ光が未照射部分の上層表面の黒色部分と露出させた下層表面の白色部分とから構成されたバーコードを印字することからなる光情報記録媒体へのマーキング方法にもある。

【0014】本発明の光情報記録媒体及び光情報記録媒

体へのマーキング方法は、以下の態様であることが好ましい。

(1) 読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域が、白色顔料と紫外線硬化性樹脂とから形成されている第一の態様の光情報記録媒体。

(2) 読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域が保護層の上に独立したマーキング層として形成されている第一の態様の光情報記録媒体。

(3) 上記の(2)において、保護層の上に独立に形成されたマーキング層が二層からなり、上層が白色顔料含有層で、下層が黒色顔料含有層であり、かつ下層表面の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が、上層表面の拡散反射率/下層表面の拡散反射率の比で3以上となるようにされている。

(4) 第一の態様及び第二の態様の光情報記録媒体において、保護層の上に独立に形成されたマーキング層の厚みが3~20 μ m(更に好ましくは、5~15 μ m、特に好ましくは、8~12 μ m)の範囲にある。

(5) 第一の態様及び第二の態様の光情報記録媒体において、断熱性保護層の厚みが、10~30 μ m(更に好ましくは、15~30 μ m、特に好ましくは、18~30 μ m)の範囲にある。

(6) 読み取り用のレーザ光の波長が、600~850nm(更に好ましくは、620~700nm)の範囲にある。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の第一の態様の光情報記録媒体は、円盤状透明基板上に記録層、反射層、そして保護層がこの順に積層されてなるものであって、該保護層が断熱性を示し、かつ該保護層の表面に読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域を有することを特徴とするものである。また、本発明の第二の態様の光情報記録媒体は、上記断熱性の保護層の上に二層からなるマーキング層を有し、上層が黒色顔料含有層で、下層が、読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の表面の白色顔料含有層であり、かつ上層表面の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が、下層表面の拡散反射率/上層表面の拡散反射率の比で3以上となるようにされていることを特徴とするものである。以下に、基板、記録層、反射層、そして本発明の特徴的な要件である断熱性保護層及びマーキング層を含む光情報記録媒体の製造法を順に説明する。

【0016】透明基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えば、ガラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができる。これらの材料は所望により併用してもよい。なお、これらの

材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0017】記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としてはたとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。

【0018】下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製した後、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法を利用して基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005~20 μ mの範囲にあり、好ましくは0.01~10 μ mの範囲である。

【0019】基板(または下塗層)上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸(プレグループ)が形成されていることが好ましい。このプレグループは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に形成することが好ましい。

【0020】また、プレグループの形成を、プレグループ層を設けることにより行ってもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー(またはオリゴマー)と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグループ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型(スタンパ)上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、更にこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。プレグループ層の層厚は一般に、0.05~100 μ mの範囲にあり、好ましくは0.1~50 μ mの範囲である。

【0021】プレグループの深さは0.01~0.3 μ mの範囲にあることが好ましく、またその半値幅は、0.2~0.9 μ mの範囲にあることが好ましい。またプレグループ層の深さを0.15~0.2 μ mの範囲とすることにより反射率を殆ど低下させることなく感度を

向上させることができ、特に好ましい。従って、このような光ディスク（深いグルーブの基板に色素の記録層および反射層が形成された光ディスク）は、高い感度を有することから、低いレーザーパワーでも記録が可能となり、これにより安価な半導体レーザーの使用が可能となる、あるいは半導体レーザーの使用寿命を延ばすことができる等の利点を有する。

【0022】基板上には記録層が設けられる。記録層は、塗布により設けることができ、また高い感度を達成できるなどの製造上、あるいは記録特性上の有利さなどから色素により形成されていることが好ましい。色素は特に限定されない。色素は従来から光情報記録媒体に使用されていたものを利用することができる。このような色素の例としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、イミダゾキノキサリン系色素、ビリリウム系・チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、Ni、Crなどの金属錯塩系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、メロシアニン系色素、オキソノール系色素、ナフトアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリルメタン系色素、アミニウム系・ジインモニウム系色素及びニトロソ化合物を挙げることができる。これらの色素のうちでは、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、オキソノール系色素及びイミダゾキノキサリン系色素が好ましい。特に好ましいものは、シアニン系色素である。シアニン系色素は、例えば、特開平4-175188号公報に記載されているものを使用することができる。

【0023】記録層の形成は、色素、好ましくは更に退色防止剤を（所望により結合剤を加えて）溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。退色防止剤を併用する場合には、その使用量は、色素の量に対して、通常0.1～50重量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45重量%の範囲、更に好ましくは、3～40重量%の範囲、特に5～25重量%の範囲である。

【0024】記録層の塗布液の溶剤の例としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2,2,3,3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエー

テル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独または二種以上を適宜併用することができる。塗布液中には更に酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0025】退色防止剤の代表的な例としては、ニトロソ化合物、金属錯体、ジインモニウム塩、アミニウム塩などを挙げることができる。これらの例は、特開平2-300288号、同3-224793号、あるいは同4-146189号等の各公報に記載されている。

【0026】結合剤の例としては、例えば、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素100重量部に対して、上限が20重量部、好ましくは10重量部、更に好ましくは5重量部にとどめるべきである。

【0027】このようにして調製される記録層の塗布液中の色素の濃度は一般に0.01～10重量%の範囲にあり、好ましくは0.1～5重量%の範囲にある。

【0028】塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、及びスクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚（乾燥後）は一般に20～500nmの範囲にあり、好ましくは50～300nmの範囲にある。

【0029】上記記録層の上には、特に情報の再生時における反射率の向上の目的で、反射層が設けられる。反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特に好ましいものは、Au、Ag、あるいはこれらの合金である。好ましいAu、Ag合金としては、

それぞれPt、Cu、及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含む合金を挙げることができる。反射層は、例えば、光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンブレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は、一般的には10～800nmの範囲にあり、好ましくは20～500nmの範囲、更に好ましくは50～300nmの範囲である。

【0030】反射層の上には、本発明の特徴的な要件である断熱性保護層が設けられる。断熱性保護層は、従来の保護層に、該保護層の表面上にレーザ光によるマーキング操作を行ってもその下層にある色素の光学的特性を変動させないような断熱性が付与されてなる層である。このような断熱機能が備えられていれば、特にその構成は問わない。断熱性保護層は、従来の保護層の形成材料を用いることにより形成することができる。このような材料の例としては、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線(UV)硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。断熱性保護層は、例えば、プラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して反射層上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布、スクリーン印刷、オフセット印刷、タンポ印刷等の方法により設けられていてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、溶剤を用いることなくそのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。尚、これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。所定の断熱性は、従来の保護層に比べて更にその厚みを厚くすることにより達成することができる。具体的には、その厚みは、10～30μm(更に好ましくは、15～30μm、特に好ましくは、18～30μm)の範囲にあることが好ましい。

【0031】本発明の断熱性保護層は、その表面上に読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上(好ましくは、70%以上)の領域を有している。このような領域は、保護層自体にそのような拡散反射率を有するように形成することもできるし、あるいは保護層上に独立した層(マーキング層)として設けることにより形成することもできる。このような領域は、一般に、読み取り用のレーザ光に対して高い拡散反射率(70%以上)を示す白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化アンチモン等)と紫外線(UV)硬化性樹脂とから形成することが好ましい。本発明では、図3に示すように、白色顔料と紫外線硬化性樹脂とからなる白色

顔料含有層をマーキング層として設けることが好ましい。白色顔料含有層の上にレーザ光で印字した場合には、印字した部分(レーザ光の照射によってマーキングした部分、図のAで示される部分)の白色顔料含有層が融解、もしくは焼け焦げされ、下層の保護層表面に、該保護層を通して反射層の金属光沢面が現れる。金属光沢面を持つ保護層表面での読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率は一般に20%以下と低いため、該マーキングした部分と未マーキング部分(白色顔料含有層の表面)との間では、両部分の拡散反射率において十分な差が生じ、光学的に読み取りに必要なコントラストを得ることができる。

【0032】マーキング層を設ける場合には、図4に示すように、上層を白色顔料含有層とし、下層を黒色顔料含有層となるように二層構成とすることが好ましい。この場合、レーザ光によって印字した場合には、その印字した部分に下層の黒色顔料含有層の表面が現れる。このため、上層の白色顔料含有層の表面(未マーキング部分)の拡散反射率と印字した部分(マーキングした部分、図のAで示される部分)の下層の黒色顔料含有層表面の拡散反射率との間で、十分な拡散反射率の差が生じるため、光学的に読み取りに必要なコントラストを得ることができる。光学的に該マーキングを読み取ることができるためには、マーキングした部分とそれ以外の未マーキング部分との間の拡散反射率において、両部分における拡散反射率の比(コントラスト)は、高い方の拡散反射率/低い方の拡散反射率の比が3以上であることが好ましく、更に好ましくは、5以上、特に好ましくは、7以上、最も好ましくは10以上である。上記図4の態様の場合、下層の黒色顔料含有層の表面の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率は、上層表面の白色顔料含有層の拡散反射率/下層表面の黒色顔料含有層の拡散反射率の比で3以上となるようにされていることが好ましい。

【0033】バーコードは、上記のような構成の第一の態様の光情報記録媒体のマーキング層上に付与することが一般的であるが、例えば、図5に示す第二の態様の光情報記録媒体のマーキング層上に付与することもできる。図5に示すように、マーキング層は、上層が黒色顔料含有層で、下層が、読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の白色顔料含有層であり、かつ上層表面の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が、下層表面の拡散反射率/上層表面の拡散反射率の比で3以上となるようにされている。従って、レーザ光によるマーキングを行った場合には、印字した部分に下層の白色顔料含有層の表面が現れる。このため、上層の黒色顔料含有層の表面(未マーキング部分)の拡散反射率と印字した部分(マーキングした部分、図のAで示される部分)の下層表面の白色顔料含有層の拡散反射率との間で、十分な拡散反射率の差が生じるため、前記と同様に

光学的に読み取りに必要なコントラストを得ることができる。このように、マーキング層を二層から構成する場合、一方の層の表面が読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上を示し、かつ上層に設ける層の表面とその下層に設ける層の表面との間の拡散反射率において、高い方の拡散反射率/低い方の拡散反射率の比が、前述のような3以上のコントラストが得られる限り、上層及び下層の構成は問わない。

【0034】一般に、マーキング層には、前記のように白色顔料が用いられるが、バーコードを読み取るためのレーザ光は、通常赤色系のものが利用されるため、例えば、赤、黄、オレンジ、薄茶系の色相を示す顔料を用いて形成することもできる。これらの顔料から得られる色は、白色として認識される。また、濃紺、紺、緑、濃茶などの色相を示す顔料を用いた場合には、黒色として認識される。従って、これらの顔料を適当に組み合わせることで所定のコントラストが得られるように構成することができる。尚、これらの顔料は、従来から印刷用のインキとして利用されているものを利用することができる。

【0035】断熱性保護層の表面に読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率が50%以上の領域を設けるには、例えば、UV硬化性樹脂を用いる場合には、溶剤を用いることなくそのままUV硬化性樹脂に適当な色相の顔料を加えて溶解、分散させた塗布液を調製した後、これを反射層の上に塗布し、更に該塗布層上から紫外線を照射することで、塗布層を硬化させることにより、形成することができる。塗布方法は、スピンコート法、スクリーン印刷法などの公知の方法を利用することができる。尚、この領域は、断熱性保護層表面の一部（マーキングに必要とされる領域）に存在するように形成することもできる。又、断熱性保護層の上にマーキング層として設ける場合には、上記と同様な方法にて該保護層の上に形成することができる。マーキング層の厚み（二層からなる場合には、その合計の厚み）は3~20 μm （更に好ましくは、5~15 μm 、特に好ましくは、8~12 μm ）の範囲にあることが好ましい。

【0036】本発明の光情報記録媒体へのマーキング方法は、前記の特徴的な保護層上の領域にレーザ光を照射することによって実施される。印字用のレーザ光は、一般に、その波長が、9~12 μm のものが用いられる。*

* また印字を行う時のレーザパワーは、通常0.01~20Wの範囲が適当である。印字の深さは、レーザパワーを調節することによって変えることができる。なお、標識は、多くの情報を記録でき、また記録した情報を迅速に読み取れる観点からバーコードを利用することが好ましい。一方、バーコードを読み取るためのレーザ光は、従来からバーコード読み取り装置で使用されているものが利用できる。バーコードを読み取るためのレーザ光の波長は、一般に600~850nmの範囲にあり、好ましくは、620~700nmの範囲にある。

【0037】本発明の光情報記録媒体は、通常のCDフォーマットの場合の1倍速（1.2~1.4m/秒）での記録再生が可能であると共に、4倍速、6倍速、もしくはそれ以上の高速での記録再生も可能である。本発明の光情報記録媒体への光情報記録再生方法は、例えば、次のように行われる。まず、光情報記録媒体を所定の定線速度（CDフォーマットの場合は1.2~1.4m/秒）または所定の定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザ光などの記録用の光を照射する。この光の照射により、色素記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇し、ビットが生成してその光学的特性を変えることにより情報が記録される。記録光としては500nm~850nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザビームが用いられる。用いられるレーザビームの波長は好ましくは500nm以上、800nm以下である。CD-R型の光情報記録媒体においては770~790nmの範囲の波長が適している。上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を所定の定線速度で回転させながら半導体レーザ光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行われる。

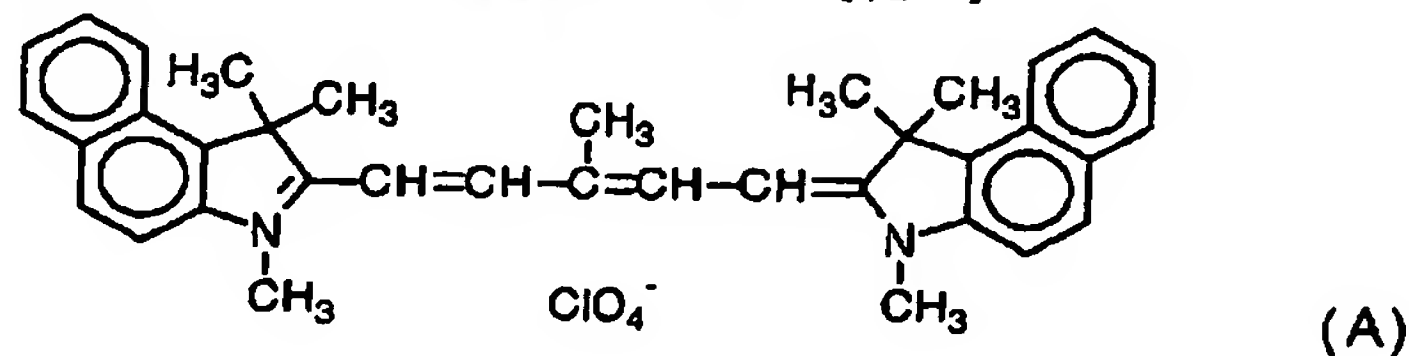
【0038】

【実施例】以下に本発明の実施例と比較例を記載する。

【実施例1】下記のシアニン色素（A）を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、色素記録層形成用塗布液を調製した。塗布液の調製には、超音波溶解法を利用して1時間行なった。得られた色素溶液の濃度は2.65%重量/体積であった。

【0039】

【化1】



【0040】この塗布液を、表面にスパイラル状のプレグループ（トラックピッチ：1.6 μm 、プレグループ幅：0.5 μm 、プレグループの深さ：0.17 μm ）が射出成形により形成されたポリカーボネート基板（直

径：120mm、厚さ：1.2mm、帝人（株）製、商品名：バンライトAD5503）のそのプレグループ側の表面にスピンコートにより塗布し、乾燥することにより、色素記録層（厚さ（グループ内）：約200nm）

を形成した。

【0041】次に、色素記録層上にAu金属をスパッタして、膜厚約90nmの反射層を形成した。更に反射層上に、UV硬化性樹脂（商品名：SD318、大日本インキ化学工業（株）製）をスピンコートにより塗布した後、この上から紫外線を照射して硬化させ、層厚20μmの断熱性保護層を形成した。

【0042】このようにして得られた断熱性保護層上に、UV硬化性樹脂（UVscreen 395、白色顔料含有、INC-TEC社製）をスクリーン印刷（200メッシュ）により、全面に印刷した。そしてこの上から、高圧水銀灯にて紫外線を照射し、樹脂を硬化させ、層厚6μmの白色顔料含有層からなるマーキング層を形成した。以上の工程により、基板、色素記録層、反射層、断熱性保護層及び白色マーキング層がこの順に積層されてなる本発明に従うCD-R型の光ディスクを製造した（図3参照）。

【0043】【実施例2】実施例1において、まずUV硬化性樹脂（UVscreen 395、黒色顔料含有、INC-TEC社製）をスクリーン印刷（200メッシュ）により、保護層の上に全面に印刷し、この上から、高圧水銀灯にて紫外線を照射し、樹脂を硬化させ、層厚6μmの黒色顔料含有層を形成した後、次いで、この黒色顔料含有層の上に、UV硬化性樹脂（UVscreen 395、白色顔料含有、INC-TEC社製）を同様にスクリーン印刷（200メッシュ）により、黒色顔料含有層の上に全面に印刷し、この上から、高圧水銀灯にて紫外線を照射し、樹脂を硬化させ、層厚6μmの白色顔料含有層を形成したと以外は同様にして断熱性保護層の上に、白色顔料含有層及び黒色顔料含有層の二層からなるマーキング層が形成された本発明に従うCD-R型の光ディスクを製造した（図4参照）。

【0044】【実施例3】実施例1において、層厚6μmの白色顔料含有層からなるマーキング層の上に、UV硬化性樹脂（UVscreen 395、黒色顔料含有、INC-TEC社製）をスクリーン印刷（200メッシュ）により、全面に印刷し、この上から、高圧水銀灯にて紫外線を照射し、樹脂を硬化させ、層厚6μmの黒色顔料含有層を形成したと以外は同様にして断熱性保護層の上に、白色顔料含有層及び黒色顔料含有層がこの順で設けられたマーキング層を有する本発明に従うCD-R型の光ディスクを製造した（図5参照）。

＊

表1

	光ディスクの特徴		拡散反射率(%)			評価結果	
	断熱性保護層厚み(μm)	マーキング層厚み(μm)	マーキング部分	未マーキング部分	コントラスト	バーコードの認識回数	Cuエラー無有
実施例1	20	6	10	75	7.5	10	0-0

＊【0045】【比較例1】実施例1において、断熱性保護層の厚みを8μmとし、かつ白色顔料含有層であるマーキング層を設けなかった以外は同様にして比較用のCD-R型の光ディスクを製造した。

【0046】【比較例2】実施例1において、断熱性保護層の厚みを8μmとした以外は同様にして比較用のCD-R型の光ディスクを製造した。

【0047】【光情報記録媒体としての評価】実施例1～3と比較例1～2で得られた光ディスクについて下記の方法で評価した。

(1) バーコードを正しく認識できるか否かの評価
光ディスクのマーキング層の表面にレーザ光（波長：10.6μm、パワー：1W）を照射して、バーコードを印字した。そしてバーコード読み取り装置（読み取り用レーザ光の波長：680nm、キーエンス（株）製）を用いてバーコードを10回読み取り、記録した情報が正しく認識できた回数を測定することにより評価した。

【0048】(2) 拡散反射率の測定
バーコードを印字した部分（マーキングした部分）及びそれ以外の未マーキング部分の読み取り用のレーザ光に対する拡散反射率を測定した。全反射率は積分球を用いて測定した。又、正反射率は、反射率測定装置（島津製作所（株）製）を用いて測定した。そして全反射率－正反射率の差を算出することで拡散反射率を求めた。又、高い方の拡散反射率／低い方の拡散反射率の比（コントラスト）を算出した。

【0049】(3) 記録再生特性の評価
上記のようにレーザ光を用いてバーコードを印字した光ディスクと、バーコードを印字しなかった光ディスクとを用意した。そしてこれらの光ディスクに波長780nm、線速1.4m/sにて記録レーザパワーを4mW～9mWまで0.5mW刻みで種々変え、最適記録パワーで3TのEFM信号を記録した。そしてバルステック社製OMT-2000を用いて最適パワーで再生し、そのとき発生したエラー（Cuエラー：訂正不可能なエラー）量を測定した。下記の表1において、「有」は、バーコードを印字した光ディスクを用いたときの評価結果を表し、「無」は、バーコードを印字しなかった光ディスクを用いたときの評価結果を表す。以上の評価結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

	15						16
実施例2	20	12	5	70	14	10	0-0
実施例3	20	12	70	5	14	10	0-0
比較例1	8	0	15	10	1.5	3	0-80
比較例2	8	6	10	75	7.5	10	0-25

【0051】上記表1の結果から、保護層を断熱性保護層とし、かつ該保護層の上にマーキング層が設けられる本発明に従う光ディスク（実施例1～3）の場合には、レーザ光によってバーコードを印字でき、かつ該バーコードをレーザ読み取り装置で光学的に誤りなく認識できると共に、Cuエラーの発生もなく、良好な記録再生特性を示すことがわかる。特に、実施例2及び3に見られるように、マーキング層を黒色顔料含有層と白色顔料含有層の二層で構成した場合（実施例2：白色の上層／黒色の下層、実施例3：黒色の上層／白色の下層）には、印字した部分（マーキング部分）とそれ以外の部分（未マーキング部分）との間で拡散反射率において十分な差が得られるため、バーコードを誤りなく、認識することができる。一方、比較例1のように、マーキング層が形成されておらず、かつ保護層が十分な断熱性を有していない場合には、バーコードを正しく認識することが困難になると共に、Cuエラーの発生が顕著になることがわかる。また、比較例2に示されるように、マーキング層（白色顔料含有層）が形成されていても保護層が十分な断熱性を有していない場合には、Cuエラーが発生しやすくなることがわかる。

【0052】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体を用いることにより、記録領域の保護層などの最上層の表面にレーザ光によってバーコードなどのマーキングが可能であり、かつ得られた標識をレーザ読み取り装置などの光学的な読み取り装置で迅速に正しく認識することができる。しかも、本発明の光情報記録媒体にレーザ光によるマーキン*

グを行っても記録再生特性は良好に維持されている。また、印字をレーザ光で行えるために、高速で印字が可能であり、かつ高密度な情報を記録でき、製造後の製品管理を行う場合に有利な光情報記録媒体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、全反射率の測定方法を示す模式図である。

【図2】図2は、正反射率の測定方法を示す模式図である。

【図3】図3は、断熱性保護層の上に白色顔料含有層からなるマーキング層を設けてなる本発明の光情報記録媒体の断面模式図である。

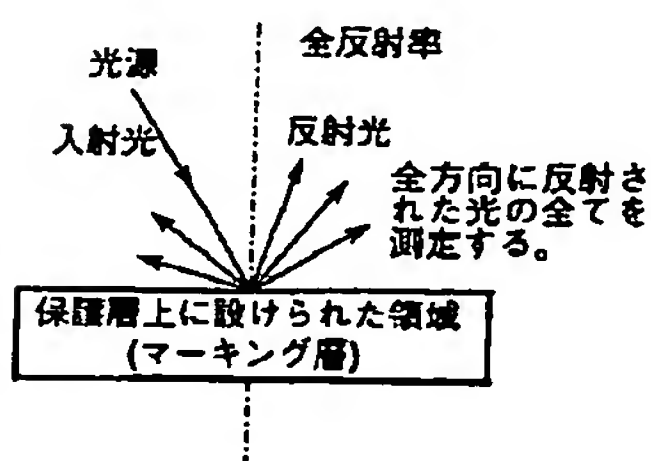
【図4】図4は、断熱性保護層の上に、上層の白色顔料含有層と下層の黒色顔料含有層からなるマーキング層を設けてなる本発明の光情報記録媒体の断面模式図である。

【図5】図5は、断熱性保護層の上に、上層の黒色顔料含有層と下層の白色顔料含有層からなるマーキング層を設けてなる本発明の光情報記録媒体の断面模式図である。

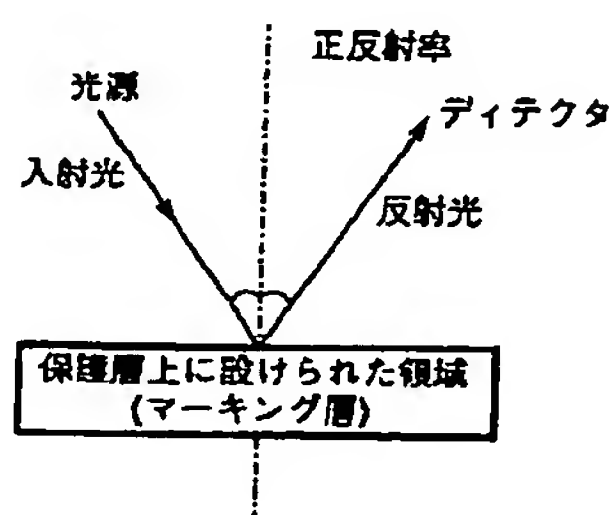
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 断熱性保護層
- 5 白色顔料含有層
- 6 黒色顔料含有層

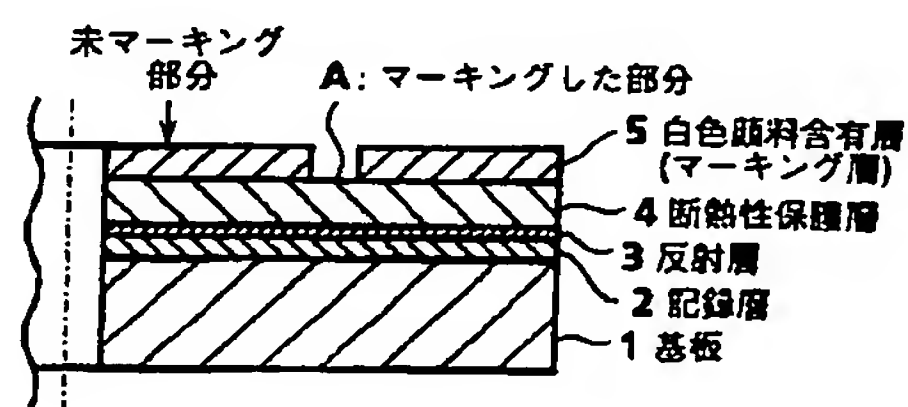
【図1】



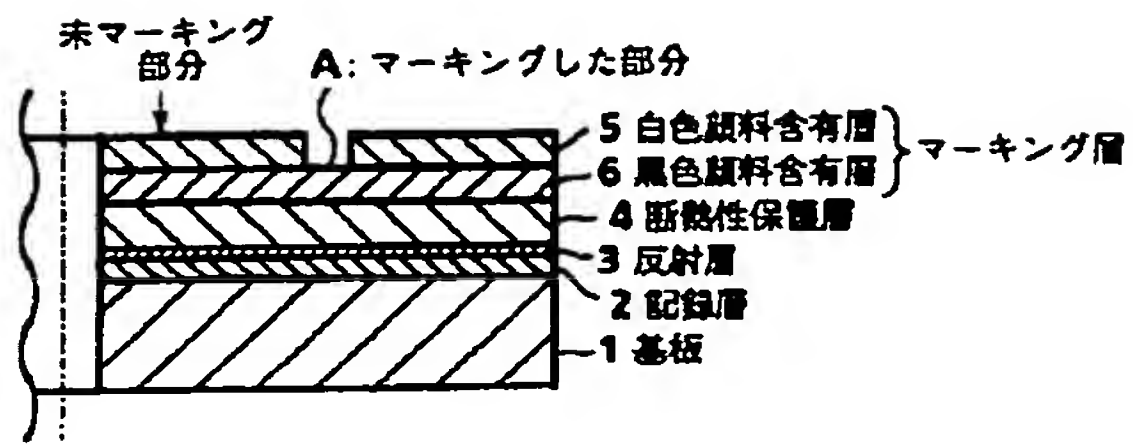
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

